

**EUR 4780 f**

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

**LIBRARY**

**CALCULS PROGRAMMÉS  
EN SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION ANALYTIQUE**

par

W.E. HECQ et D.J. PEL

**1972**



**Centre Commun de Recherche Nucléaire  
Etablissement de Karlsruhe - Allemagne**

**Institut Européen des Transuraniens**

## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés Européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés Européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconques décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privatifs;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4<sup>e</sup> page de couverture

au prix de FB 70,—
--------------------

**Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.**

Imprimé par Guyot s.a., Bruxelles  
Luxembourg, mars 1972

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

# EUR 4780 f

COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

## CALCULS PROGRAMMÉS

## ANALYTIQUE

### EUR 4780 f

COMPUTER CALCULATION FOR EMISSION SPECTROGRAPHIC ANALYSIS by W.E. HECQ and D.J. PEL

Commission of the European Communities  
Joint Nuclear Research Centre - Karlsruhe Establishment (Germany)  
European Institute for Transuranium Elements  
Luxembourg, March 1972 - 56 Pages - 6 Figures - B.Fr. 70.—

For any emission spectrochemical analysis method, the computerized calculation gives seven analytical quantities for any element :

- 1) the working curve equation;
- 2) the limits of precision;
- 3) the concentration level where the precision has a maximum;
- 4) the precision of the analytical result;
- 5) the detection limit;

### EUR 4780 f

COMPUTER CALCULATION FOR EMISSION SPECTROGRAPHIC ANALYSIS by W.E. HECQ and D.J. PEL

Commission of the European Communities  
Joint Nuclear Research Centre - Karlsruhe Establishment (Germany)  
European Institute for Transuranium Elements  
Luxembourg, March 1972 - 56 Pages - 6 Figures - B.Fr. 70.—

For any emission spectrochemical analysis method, the computerized calculation gives seven analytical quantities for any element :

- 1) the working curve equation;
- 2) the limits of precision;
- 3) the concentration level where the precision has a maximum;
- 4) the precision of the analytical result;
- 5) the detection limit;

### EUR 4780 f

COMPUTER CALCULATION FOR EMISSION SPECTROGRAPHIC ANALYSIS by W.E. HECQ and D.J. PEL

Commission of the European Communities  
Joint Nuclear Research Centre - Karlsruhe Establishment (Germany)  
European Institute for Transuranium Elements  
Luxembourg, March 1972 - 56 Pages - 6 Figures - B.Fr. 70.—

For any emission spectrochemical analysis method, the computerized calculation gives seven analytical quantities for any element :

- 1) the working curve equation;
- 2) the limits of precision;
- 3) the concentration level where the precision has a maximum;
- 4) the precision of the analytical result;
- 5) the detection limit;

## RÉSUMÉ

La programmation sur ordinateur des calculs en spectrographie d'émission analytique permet d'estimer, pour chaque méthode, sept grandeurs analytiques propres à chaque élément :

- 1) la fonction d'étalonnage;
- 2) les limites de précision;
- 3) le niveau de concentration où la précision est maximale;
- 4) la précision du résultat analytique;
- 5) la limite de détection;
- 6) la limite de garantie de pureté;
- 7) la concentration maximale estimable.

Ces caractéristiques permettent à l'ordinateur de calculer les résultats en analyses de routine. Le schéma de la programmation et les modifications simples d'un microphotomètre classique sont décrits.

## MOTS-CLÉS

EMISSION  
EMISSION SPECTRA  
SPECTROMETRY  
PROGRAMMING

RELIABILITY  
QUANTITATIVE ANALYSIS  
IMPURITIES

## TABLE DES MATIERES

1.	INTRODUCTION	7
1.1	Eléments de spectrographie d'émission	7
1.2	Pureté métallique d'un matériau	10
1.3	Définition de l'étalonnage	15
2.	METHODE DU CALCUL DE L'ETALONNAGE	18
2.1	Estimation du blanc	18
2.2	Calcul de l'étalonnage <u>sans</u> blanc	20
2.3	Calcul de l'étalonnage <u>avec</u> blanc	29
2.4	Programmation sur ordinateur	33
2.5	Exemple d'application	39
3.	CALCUL DES RESULTATS D'ANALYSE	42
3.1	Principe de la méthode	42
3.2	Programmation sur ordinateur	43
3.3	Exemple de certificat d'analyse	47
4.	CONCLUSIONS	48
APPENDICES		
I	Evaluation d'une grandeur et son erreur	50
II	Comparaison entre deux valeurs	50
III	Droite de régression	51
IV	Test de linéarité	52
V	Précision des résultats calculés	53
VI	Polynôme de régression	54

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## FIGURES

1. Schéma de la programmation "étalonnage I"
2. Schéma de la programmation "étalonnage II 1"
3. Schéma de la programmation "étalonnage II 2"
4. Schéma de la programmation "étalonnage II 3"
5. Schéma de la programmation "certificat d'analyse I"
6. Schéma de la programmation "certificat d'analyse II"

## TABLEAUX

- I. Concentration  $C_B$  du blanc
- II. Droite d'étalonnage
- III. Limite de détection
- IV. Concentration maximale estimable
- V. Précision du résultat analytique
- VI. Limites de précision
- VII. Concentration de précision maximale
- VIII. Limites de garantie de pureté
- IX. Certificat d'analyse

AVANT-PROPOS \*)

Jusqu'à ces dernières années, la méthode d'analyse par spectrographie d'émission est restée dans le domaine empirique : elle se basait sur le simple principe que l'intensité d'une radiation émise par un élément placé dans une source d'excitation était proportionnelle à la quantité présente de cet élément. La théorie et la traduction mathématique des phénomènes concernés étaient assez connues mais impossibles à appliquer scientifiquement en raison de la complexité des calculs. En plus, l'avantage majeure de la méthode d'analyse par spectrographie d'émission étant le traitement simultané de plusieurs éléments, il fallait répéter autant de fois les calculs qu'il y avait d'éléments à étudier.

La nécessité d'utiliser un ordinateur est évidente. Mais le gain de temps obtenu en rendant automatique la méthode manuelle avec ses approximations et ses simplifications ne nous paraît pas être un progrès marquant. C'est pourquoi nous nous proposons de reprendre les notions théoriques complètes sans réserve quant à la complexité et à la quantité des calculs.

Par conséquent, les grandeurs analytiques caractérisant les méthodes spectrographiques peuvent être déterminées avec beaucoup plus de certitude et de confiance, et, en plus, les analyses de routine peuvent se traiter automatiquement.

Nous remercions sincèrement Messieurs Kutter et Manes pour leurs remarques et critiques fructueuses.

Karlsruhe, novembre 1971

W.E. Hecq

D.J. Pel

---

\*) Manuscrit reçu le 5 janvier 1972





## 1. INTRODUCTION

### 1.1 Eléments de spectrographie d'émission.

Considérons un élément de volume d'un gaz partiellement ionisé en équilibre thermodynamique. Le nombre  $n_k$  de particules d'un même élément et de même état d'ionisation occupant le niveau énergétique  $k$  est donné par la loi de répartition de BOLTZMAN:

$$n_k = n(g_k/Z) e^{-E_k/KT}$$

Dans cette relation :

$n$  = nombre total de particules du même élément et de même état d'ionisation occupant tous les niveaux énergétiques  $p$  possibles

$$n = \sum_{p=0}^{\infty} n_p$$

$g_k$  = poids statistique du niveau  $k$

$Z$  = fonction de partition définie par :

$$Z = \sum_{p=0}^{\infty} g_p \cdot e^{-E_p/KT}$$

$E_k$  = énergie du niveau  $k$  exprimée en ergs

$K$  = constante de BOLTZMAN exprimée en ergs par degré Kelvin

$T$  = température exprimée en degrés Kelvin.

L'intensité  $I_{k,j}$  d'une raie d'émission correspondant à la transition du niveau énergétique  $k$  à un niveau énergétique  $j$  inférieur vaut [ 1,2 ] :

$$I_{k,j} = n_k \cdot A_{k,j} \cdot h \cdot c / \lambda_{k,j}$$

Dans cette relation :

$I_{k,j}$  = intensité radiante exprimée en ergs.sec<sup>-1</sup>

$A_{k,j}$  = probabilité de transition du niveau  $k$  au niveau  $j$   
exprimée en sec<sup>-1</sup>

h = constante de Planck exprimée en ergs . sec  
 c = vitesse de la lumière exprimée en cm. sec<sup>-1</sup>  
 $\lambda$  = longueur d'onde de la radiation émise exprimée  
 en cm.

En introduisant l'équation de Boltzman dans l'expression  
 de l'intensité on obtient :

$$I_{k,j} = n \frac{g_k \cdot A_{k,j} \cdot h \cdot c}{Z \cdot \lambda_{k,j}} \cdot e^{-E_k/KT}$$

Si l'on ne tient pas compte du nombre de molécules non  
 dissociées et du nombre d'atomes ionisés plusieurs fois,  
 le nombre total N de particules d'un même élément vaut :

$$N = n_a + n_i$$

où  $n_a$  est le nombre d'atomes et  $n_i$  le  
 nombre d'ions (atomes ionisés une fois).

Si  $\alpha$  est le degré d'ionisation défini par :

$$\alpha = n_i / N,$$

on a :

$$n_i = \alpha \cdot N$$

et

$$n_a = (1-\alpha)N$$

Le degré d'ionisation dépend du potentiel d'ionisation V de  
 l'élément considéré, de la température T et du nombre total  
 $n_e$  d'électrons dans le volume gazeux.

L'intensité d'une raie d'atome sera donc :

$$I_{k,j} = (1-\alpha)N \frac{g_k \cdot A_{k,j} \cdot h \cdot c}{Z \cdot \lambda_{k,j}} \cdot e^{-E_k/KT}$$

On voit ainsi la proportionnalité entre les grandeurs I et N  
 et la possibilité, dans des conditions bien définies, d'avoir  
 une méthode absolue, c'est-à-dire de calculer le nombre N à  
 partir de la mesure de l'intensité I, de la température T et  
 du calcul du degré d'ionisation  $\alpha$  [3]. Mais la connaissance  
 des constantes atomiques caractéristiques pour chaque élément  
 est insuffisante de telle sorte qu'une fonction d'étalonnage

$$I = f(N)$$

reste encore actuelle.

Considérons le rapport de deux raies d'atomes de deux éléments Q et R. On a :

$$\frac{I_Q}{I_R} = a_1 \frac{Z_R}{Z_Q} \frac{1-\alpha_Q}{1-\alpha_R} e^{-(E_Q-E_R)/KT} \frac{N_Q}{N_R}$$

où

$$a_1 = \frac{g_Q A_Q \lambda_R}{g_R A_R \lambda_Q} = \text{constante}$$

Si on définit un potentiel efficace d'excitation  $\bar{E}$  tel que la fonction de partition Z soit indépendante de la température et un potentiel efficace d'ionisation  $\bar{V}$  tel que  $\alpha_Q = \alpha_R$  quand  $\bar{V}_R = \bar{V}_Q$ , on a [ 2 ] :

$$\frac{I_Q}{I_R} = a_2 e^{-(\bar{E}_Q-\bar{E}_R)/KT} \frac{N_Q}{N_R}$$

où

$$a_2 = a_1 \frac{Z_R}{Z_Q}$$

Par conséquent, si on introduit dans le volume gazeux une quantité connue et constante  $N_R$  d'un élément de référence R appelé standard interne ayant le même potentiel efficace d'ionisation que celui de l'élément Q et si on utilise une raie de cet élément R ayant le même potentiel efficace d'excitation que celui de la raie utilisée de l'élément Q, on a [ 4 ] :

$$\frac{I_Q}{I_R} = a_3 \cdot N_Q$$

où

$$a_3 = a_2 / N_R$$

C'est la relation fondamentale simplifiée exprimant la proportionnalité entre l'intensité d'une radiation émise par un élément et la quantité de cet élément présent dans la source d'excitation.

#### 1.2. Pureté métallique d'un matériau

L'analyse par spectrographie d'émission nécessite l'établissement préalable d'une fonction d'étalonnage d'équation générale :

$$C = F(I)$$

calculée avec des concentrations  $C$  connues et les intensités radiantes  $I$  correspondantes. L'échantillon traité dans les mêmes conditions expérimentales donne une intensité permettant de calculer la concentration cherchée suivant la fonction d'étalonnage.

Quand il s'agit de contrôler si une concentration correspond à une valeur prévue, ce principe suffit, avec la connaissance de l'erreur de la méthode. Dans l'estimation de la pureté métallique d'un matériau, le problème est plus complexe : il s'agit de spécifier de combien ce matériau est libre en une impureté donnée.

Les concentrations mises en jeu sont si faibles que le spectre enregistré ne révèle pas toujours leur présence. Or, du point de vue philosophique, on peut dire que tous les éléments sont présents partout : la concentration nulle souvent associée au mot "absent" est une notion absurde [5]. En outre, les méthodes d'analyse, aussi parfaites soient-elles, ne permettent la mesure de l'intensité radiante qu'à partir d'un certain niveau de concentration fonction de leur sensibilité ( $\Delta I/\Delta C$ ) et de leur reproductibilité. Seule la connaissance de ce niveau permet de spécifier la concentration maximale possible d'une impureté donnant une intensité non mesurable.

Pour une meilleure compréhension, la pureté métallique peut se définir à partir de l'étude du signal analytique au fur et à mesure que la concentration diminue pour tendre vers zéro sans jamais atteindre cette valeur.

#### 1.2.1 Signal analytique

Comme dans la plupart des méthodes physiques d'analyse, le signal analytique Z d'un élément Q provient de la différence de deux signaux [6] :

1. le signal X représentant la somme de l'intensité du fond continu et de l'intensité superposée de la radiation utilisée émise par l'élément Q
2. le signal Y représentant la seule intensité du fond continu caractéristique de la méthode considérée.

Le signal analytique Z vaut donc :

$$Z = X - Y$$

#### 1.2.2 Estimation d'une concentration

D'une façon générale, la mesure d'une grandeur est toujours une estimation de la valeur vraie de cette grandeur. Un résultat analytique est donc complètement défini s'il permet de répondre qu'il y a une probabilité P pour que la valeur vraie de la concentration cherchée soit comprise dans l'intervalle

$$C \pm E$$

où C est la valeur mesurée de la concentration et E une grandeur fonction de la distribution gaussienne de la variable C, c'est-à-dire fonction du nombre de mesures utilisées pour le calcul de l'étalonnage, du nombre de mesures effectuées sur l'échantillon, de la probabilité P choisie et de l'écart-type  $s_C$  associé à la valeur C.

Ceci signifie qu'on ne mesure pas une concentration vraie mais qu'on estime sa valeur, avec une certaine probabilité, par un intervalle de concentrations :

$$C - E \leq \text{concentration vraie} \leq C + E$$

La probabilité  $P = 95 \%$  habituellement employée sera utilisée par la suite. Cette probabilité est significative en ce sens qu'il y a moins de cinq chances sur cent de se tromper.

### 1.2.3 Limite de détection

Quand la concentration diminue, le signal  $X$  diminue suivant la fonction d'étalonnage tandis que le signal  $Y$  demeure constant puisqu'il est caractéristique des conditions expérimentales et indépendant de la concentration. Les deux signaux tendent donc à s'égaliser et un niveau de concentration arrive où le problème se pose de pouvoir distinguer un signal de l'autre.

L'analyse statistique permet d'estimer ce niveau et ainsi de définir la limite de détection. Comme au paragraphe précédent, une mesure  $Z$  du signal analytique signifie que la valeur vraie de ce signal est comprise, avec une probabilité donnée  $P_2$  (bidirectionnelle), dans l'intervalle :

$$Z - E_z \leq \text{valeur vraie du signal} \leq Z + E_z \text{ où } E_z \text{ représente l'erreur associée à la mesure } Z.$$

En vue de définir la limite de détection, il est intéressant d'étudier seulement la limite inférieure ( $Z - E_z$ ) de l'intervalle cité. Il y a une probabilité  $P_1$  (unidirectionnelle) pour que la valeur vraie minimale du signal soit égale à la limite inférieure :

$$\text{valeur vraie du signal} = Z - E_z$$

Quand la concentration vraie diminue, la valeur vraie du signal diminue simultanément. Or, du point de vue physique, la valeur vraie minimale du signal ne peut être que la valeur zéro (ce qui ne signifie pas que la valeur

vraie de la concentration correspondante soit nulle).

On a donc à la limite :

$$Z - E_z = 0$$

La valeur particulière  $\underline{Z}$  du signal définie par [5] :

$$\underline{Z} = E_{\underline{Z}}$$

représente la limite de détection du signal. En effet, aux valeurs du signal inférieures à la valeur  $\underline{Z}$  correspondrait la possibilité que la valeur vraie de ce signal soit négative, ce qui est absurde.

Avec la valeur  $\underline{Z}$  du signal limite, la fonction d'éta-lonnage donne la valeur  $\underline{C}$  de la limite de détection exprimée en unités de concentration.

La probabilité  $P_1 = 95 \%$  est couramment utilisée mais, dans ce qui suit, le niveau de probabilité est augmenté jusqu'à la valeur  $P_1 = 99,9 \%$  pour les trois raisons suivantes [5] :

1. on diminue le risque d'erreur dans le cas où la valeur calculée de l'écart-type est plus faible que la valeur vraie.
2. quand la concentration tend vers zéro, on tient compte de la possibilité que la distribution statistique vraie s'écarte de la distribution gaussienne.
3. l'impossibilité de calculer l'écart-type à la limite de détection puisque celle-ci est l'inconnue.

Dans les conditions où la probabilité  $P_1 = 99,9 \%$ , on peut dire qu'il y a moins d'une chance sur mille pour que la valeur vraie soit inférieure à zéro. Ce risque peut être considéré comme négligeable.

#### 1.2.4 Limite de garantie de pureté

Considérons une valeur  $Z$  du signal analytique inférieure à la valeur  $\underline{Z}$  du signal limite défini précédemment. La mesure n'est pas significative en ce sens qu'elle peut être statistiquement l'estimation d'une valeur "vraie" négative du signal. En effet, la valeur vraie est comprise dans l'intervalle :

$$Z - E_Z \leq \text{valeur vraie du signal} \leq Z + E_Z$$

Puisque la valeur  $Z$  est plus petite que la valeur  $\underline{Z}$ , la limite inférieure de l'intervalle est négative. Ceci signifie physiquement que le signal mesuré est dû uniquement au signal  $Y$  du fond spectral.

Mais d'autre part, la valeur vraie du signal peut être égale, au maximum, à la limite supérieure de l'intervalle cité, c'est-à-dire à :

$$Z + E_Z$$

Ceci signifie physiquement que le signal mesuré est dû effectivement à la présence de l'élément considéré. Dans ce cas, la valeur  $C$  de la concentration correspondant au signal  $Z$  peut être l'estimation d'une concentration vraie égale, au maximum à :

$$C + E_C$$

où  $E_C$  est l'erreur associée à la valeur  $C$ . Le résultat analytique consiste à dire que la concentration vraie n'est pas estimable (impossibilité de distinguer les deux signaux  $X$  et  $Y$ ) mais inférieure à la valeur  $C_G$  appelée limite de garantie de pureté et définie par [5] :

$$C_G = C + E_C$$



En donnant un tel résultat au niveau de probabilité de 99,9 %, il y a, au maximum, une chance sur mille de se tromper. Ce risque d'erreur peut être négligé.

#### 1.2.5 Définition de la pureté

La pureté métallique d'un matériau est définie par l'intervalle dans lequel se trouve, avec une probabilité donnée, la concentration vraie des impuretés détectées et par la concentration maximale possible, avec une probabilité donnée, des impuretés non détectées.

### 1.3 Définition de l'étalonnage

Les paragraphes précédents permettent d'élaborer la notion d'étalonnage avec les sept caractéristiques suivantes :

1. la fonction d'étalonnage
2. la précision du résultat analytique
3. les limites de précision
4. la concentration où la précision est maximale
5. la limite de détection
6. la limite de garantie de pureté
7. la concentration maximale estimable.

#### 1.3.1 Fonction d'étalonnage

La fonction d'étalonnage expérimentale est de la forme [ 2 ] :

$$\frac{I_Q}{I_R} = a_4 \cdot C_Q^b$$

Dans cette relation :

- $a_4$  = coefficient de proportionnalité dépendant de la constante  $a_3$  calculée au § 1.1. et des conditions expérimentales
- $b$  = facteur de réabsorption par les couches extérieures plus "froides" de la source d'excitation du rayonnement émis dans les couches centrales

plus "chaudes"; sa valeur est constante dans certaines limites en concentration.

En particulier pour l'enregistrement photographique des spectres, la fonction d'étalonnage est linéaire dans les limites en concentration où les facteurs  $a_4$  et  $b$  sont constants en considérant la fonction logarithmique suivante dans laquelle  $a = \log a_4$  [2] :

$$\log \frac{I_Q}{I_R} = a + b \cdot \log C_Q$$

La droite d'étalonnage est ainsi définie.

#### 1.3.2 Précision du résultat analytique

Le résultat analytique n'est pas défini par la valeur trouvée  $C$  de la concentration mais par l'intervalle  $D$  dans lequel se trouve, avec une probabilité donnée ( $P = 95\%$ ), la concentration vraie cherchée. La précision s'exprime sous la forme du coefficient de variation donné par  $\pm (D/2C) 100 \%$ .

#### 1.3.3 Limites de précision

Ce sont les valeurs de la concentration entre lesquelles la concentration trouvée est soumise à un coefficient de variation inférieur à une valeur donnée. En particulier dans l'analyse des traces métalliques (concentrations inférieures à 100 p.p.m) d'un matériau, on admet arbitrairement que les résultats sont quantitatifs si le coefficient de variation reste inférieur à  $\pm 50 \%$  et semiquantitatifs s'il reste inférieur à  $\pm 100 \%$ .

#### 1.3.4 Précision maximale.

Le coefficient de variation est une fonction de la concentration. On caractérise la précision de la méthode d'analyse pour un élément donné en spécifiant la valeur minimale du coefficient de variation et la valeur correspondante de la concentration.

#### 1.3.5 Limite de détection

La limite de détection représente la plus petite concentration significativement (au sens statistique) estimable. C'est la limite inférieure de la fonction d'étalonnage : répondre que la concentration vraie cherchée est comprise dans un intervalle de concentrations n'a de sens que jusqu'à la valeur minimale de la concentration égale à la limite de détection.

#### 1.3.6 Limite de garantie de pureté

Si la concentration trouvée est inférieure à la limite de détection, la concentration vraie n'est certainement pas nulle (§ 1.2) mais inférieure, avec une probabilité donnée ( $P = 99,9 \%$ ), à la limite de garantie de pureté.

#### 1.3.7 Concentration maximale estimable

La concentration maximale estimable est la valeur de la limite supérieure de la droite d'étalonnage : au-dessus de cette valeur, la fonction n'est plus statistiquement linéaire.

## 2. METHODE DU CALCUL DE L'ETALONNAGE

Les sept caractéristiques (§ 1.3) de l'étalonnage sont définies pour chaque élément à analyser et pour un mode opératoire complètement mis au point : conditions d'excitation et d'enregistrement, longueur d'onde des raies à mesurer (sans interférence) et six concentrations-étalons  $C_1, C_2, \dots, C_6$  de chaque élément. Le niveau de ces concentrations est estimé par des essais préliminaires et précisé au cours des calculs. Si l'étalon  $C_6$  vaut une unité, les concentrations sont dans les rapports suivants :  $C_6 = 1$ ,  $C_5 = 0,5$ ;  $C_4 = 0,2$ ;  $C_3 = 0,1$ ;  $C_2 = 0,05$ ;  $C_1 = 0,02$ .

### 2.1. Estimation du blanc

#### 2.1.1 Définition

Le blanc d'un élément M désigne la concentration  $C_B$  de cet élément introduite dans la source d'excitation par tout ce qui n'est pas l'échantillon : le milieu ambiant, les électrodes et les réactifs (diluant et tampon spectrographiques, élément(s) de référence). Il est appelé "apparent" s'il provient d'un fond spectral structuré.

Il est évident que cette valeur du blanc n'est jamais nulle (§ 1.2) mais qu'elle peut être négligée pour une méthode d'analyse donnée. Le problème est de pouvoir distinguer la contribution relative du blanc par rapport à la contribution de l'échantillon pour chaque élément, compte tenu de la précision des mesures.

#### 2.1.2 Calcul du blanc

Pour les valeurs de la concentration  $C$  suffisamment petites, le rapport  $y = I_Q/I_R$  peut être considéré comme une fonction linéaire de la concentration  $C = x$  [7] :

$$y = A + B \cdot x$$

Considérons les trois plus faibles concentrations - étalons  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . Si on mesure  $N$  valeurs du rapport  $y$  pour chacune d'elles, on peut tester les valeurs aberrantes (voir appendice II)

et calculer les coefficients de régression A et B (voir appendice III) avec un nombre total M de points égal à  $3.N$  (moins le nombre de valeurs aberrantes éventuelles). Remarquons que la différence entre les concentrations  $C_3$  et  $C_1$  (étendue de la droite) est suffisamment faible pour que les variances des ensembles des mesures y soient homogènes et pour que le facteur de pondération  $P_m$  soit égal à l'unité (voir appendice III).

Si le test de linéarité (voir appendice IV) n'est pas favorable, il signifie que les concentrations-étalons mises en jeu sont trop élevées pour se situer dans la partie linéaire de la fonction et qu'il faut diluer l'étalon  $C_1$  pour recommencer les calculs avec la nouvelle série de concentrations  $C_0, C_1$  et  $C_2$  où  $C_0 = 0,01$ . Dans le cas où le test est favorable, le coefficient A avec son écart-type  $s_A$  représente la valeur du rapport y quand la concentration est mathématiquement nulle à condition que la droite calculée entre les valeurs  $C_1, C_2$  et  $C_3$  soit valable jusqu'à la valeur  $C = 0$ . Pour vérifier cette condition, on calcule une deuxième droite de régression

$$y = A' + B' \cdot x$$

avec les concentrations  $C_2, C_3$  et  $C_4$ . Si les coefficients A et A' ne sont pas significativement différents (voir appendice II), on peut estimer que le niveau des concentrations  $C_1, C_2$  et  $C_3$  est suffisamment faible et se situe dans la partie linéaire de la fonction. Dans le cas contraire, il faut aussi diluer l'étalon  $C_1$  pour recommencer les calculs avec les concentrations  $C_0, C_1$  et  $C_2$ . Quand les tests précédents sont favorables, on peut finalement calculer la valeur  $C_B$  de la concentration du blanc qui est la valeur de x de la droite

$$y = B.X$$

pour la valeur  $y = A$ , c'est-à-dire :

$$C_B = x = \frac{A}{B}$$

### 2.1.3 Signification du blanc

La valeur vraie du blanc n'est jamais nulle mais on peut la considérer comme telle dans certaines conditions. Le problème est de juger si l'ordonnée à l'origine A est significativement (au sens statistique) différente de zéro ou non. On réalise le test de signification (voir appendice II) :

$$t_s = \frac{A}{s_A}$$

Remarquons que, statistiquement, une valeur A nulle ou négative est possible alors que, physiquement, non. Si la valeur A, positive ou négative, n'est pas significativement différente de zéro, la valeur  $C_B$  du blanc peut être considérée comme nulle. Si la valeur A est significativement négative, il y a une erreur systématique dans la préparation chimique des étalons. Si la valeur A est significativement positive, la valeur  $C_B$  du blanc vaut :

$$C_B = \frac{A}{B}$$

avec un écart-type  $s(C_B)$  égal à

$$s(C_B) = \frac{s_A}{B}$$

où  $s_A$  est l'écart-type associé au coefficient A.

## 2.2. Calcul de l'étalonnage SANS blanc

### 2.2.1 Calcul de la droite d'étalonnage

Si on relève N mesures du rapport  $I_Q/I_R$  pour chaque concentration-étalon  $C_1, C_2, \dots, C_6$ , on a un nombre total  $M = 6.N$  de mesures avec lesquelles le calcul de la droite de régression (voir app. III) :

$$y = a + b \cdot x$$

est effectué avec les variables ;

$$x = \log C$$

$$y = \log (I_Q/I_R)$$

#### 2.2.1.1 Fonction de pondération .....

A chaque niveau-étalon  $C_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ) on calcule la variance  $s_j^2$  des N mesures y en testant les valeurs aber-

rantes (voir appendice II). Si le nombre N des mesures par étalon est suffisamment grand, c'est-à-dire si le calcul de la variance est suffisamment précis, on détecte des différences significatives entre les variances  $s_j^2$  par le test d'homogénéité des variances (voir appendice III). On peut ainsi établir une fonction de pondération exprimant la variation de l'écart-type  $s_j$  des mesures y en fonction de la concentration [8]. En appliquant la régression polynomiale (voir appendice VI), on montre que la fonction la plus probable est du second degré en log C :

$$s_j = a_1 + a_2 \log C_j + a_3 (\log C_j)^2$$

Pour chaque mesure  $y_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) correspondant à une concentration  $C_j$ , on a ainsi le facteur de pondération  $P_{jn}$  donné par :

$$P_{jn} = \frac{M / s_j^2}{\sum_{j=1}^J \sum_{n=1}^N (1/s_{jn}^2)} = P_m \quad (m = 1, 2, \dots, M)$$

où M = nombre total des mesures = J.N et

J = nombre total d'étalons (= 6).

#### 2.2.1.2 Droite d'étalonnage

Le calcul des coefficients de régression a et b s'effectue à l'aide des équations rassemblées dans l'appendice III avec

$$x_m = \log C$$

$$y_m = \log (I_Q/I_R)$$

La droite d'étalonnage est alors complètement définie par son équation :

$$\log (I_Q/I_R) = a + b \cdot \log C$$

### 2.2.1.3 Vérification de la linéarité théorique

Le coefficient angulaire  $b$  de la droite d'étalonnage est constant dans certaines limites de la concentration. Le test statistique de linéarité (voir appendice IV) vérifie si les concentrations utilisées  $C_1, C_2, \dots, C_6$  se trouvent dans ces limites. Dans l'analyse des traces il peut seulement arriver que le facteur  $b$  varie à partir d'un certain niveau supérieur de concentration. Si l'étalon le plus concentré  $C_6$  ne vérifie pas le test, il est éliminé pour recommencer les calculs. Si un étalon quelconque  $C_j$  ne vérifie pas le test, cela signifie qu'il est soumis à une erreur systématique (pesée, contamination) ou qu'il y a une ou des erreurs de mesure; il faut évidemment l'éliminer.

### 2.2.2 Calcul de la limite de détection

La plus petite concentration vraie  $\underline{C}$  estimable appelée limite de détection est définie par (§ 1.2.3) :

$$\underline{C} = t \cdot s(C)$$

où  $t$  est le facteur de Student au niveau de probabilité unidirectionnelle de 99,9 % et  $s(C)$  l'écart-type associé à une mesure isolée de la valeur  $\underline{C}$ .

Le problème revient à calculer l'écart-type  $s(C)$  en fonction de l'écart-type de la différence entre les deux signaux qui sont, en vertu de la réponse logarithmique de l'émulsion photographique [9] :

1. signal (raie + fond) =  $\log(I_{Q+F}) = \log(I_Q + I_F)$
2. signal fond =  $\log I_F$

La différence entre les deux signaux vaut :

$$\log(I_Q + I_F) - \log I_F = \log\left(1 + \frac{I_Q}{I_F}\right)$$

Considérons une variable  $x$  telle que :  $-1 \leq x \leq +1$

$$\text{on a : } \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$$

Et si la condition :  $x \ll 1$

est vérifié, on peut arrêter le développement en série au premier terme :

$$\ln(1+x) = x$$



Dans le cas qui nous occupe :

$$x = \frac{I_Q}{I_F}$$

Quand la concentration tend vers zéro, la valeur  $I_Q$  tend vers zéro et les deux conditions précédentes sont vérifiées [ 10 ] ; on a alors :

$$\log \left( 1 + \frac{I_Q}{I_F} \right) = 0,43 \frac{I_Q}{I_F}$$

Remarquons que la notion de standard interne n'intervient pas dans le problème de la détection d'une raie analytique de telle sorte que la relation fondamentale quantitative peut s'écrire :

$$I_Q = a' \cdot C^b$$

On a alors [ 11 ] :

$$\log \left( 1 + \frac{I_Q}{I_F} \right) = 0,43 \frac{a' \cdot C^b}{I_F} = \Delta \log I$$

Par différentiation de la variable  $\Delta \log I$  par rapport à la variable  $C$  on a :

$$\frac{d(\Delta \log I)}{dC} = 0,43 \frac{a' \cdot b \cdot C^{b-1}}{I_F}$$

D'où :

$$0,43 \frac{a'}{I_F} = \frac{d(\Delta \log I)}{b \cdot C^{b-1} \cdot dC}$$

Puisque

$$\Delta \log I = 0,43 \frac{a'}{I_F} C^b$$

on a :

$$\Delta \log I = \frac{d(\Delta \log I) \cdot C}{b \cdot dC}$$

ou, en terme d'écart-type :

$$\Delta \log I = \frac{s(\Delta \log I) \cdot C}{b \cdot s(C)}$$

Nous avons ainsi donné la valeur de l'écart-type  $s(C)$  en fonction de l'écart-type  $s(\Delta \log I)$  de la différence des deux signaux :

$$s(C) = \frac{s(\Delta \log I) \cdot C}{b \cdot \Delta \log I}$$

. La limite de détection  $\underline{C}$  vaut donc :

$$\underline{C} = t \cdot s(C) = \frac{t \cdot s(\Delta \log I) \cdot C}{b \cdot \Delta \log I}$$

Si  $t$  est le facteur de Student correspondant au nombre de mesures effectuées pour calculer l'écart-type  $s(\Delta \log I)$  et au niveau de probabilité unidirectionnelle de 99,9 %, il y a moins d'une chance sur mille de confondre un signal analytique avec un fond spectral, ou un fond spectral avec un signal analytique.

Remarquons que la valeur  $s(\Delta \log I)$  exprime l'écart-type d'une valeur isolée  $\Delta \log I$  mais que l'estimation de la limite de détection est plus exacte en utilisant la valeur moyenne  $\overline{\Delta \log I}$  au lieu d'une valeur isolée quelconque. En outre, si on enregistre  $W$  spectres par échantillon, la limite de détection vaut :

$$\underline{C} = \frac{t \cdot s(\Delta \log I) \cdot C}{\sqrt{W} \cdot b \cdot \overline{\Delta \log I}}$$

L'écart-type  $s(\Delta \log I)$  dépend du niveau de concentration  $C$  avec laquelle on a effectué les calculs ; on estime qu'il faut la condition :

$$C < 3 \cdot \underline{C}$$

pour que la valeur de l'écart-type  $s(\Delta \log I)$  soit valable à la limite de détection [11]. Il est évident que l'on prend la plus petite concentration - étalon  $C_1$  pour faire les mesures de la différence  $\Delta \log I$ , mais si la condition précédente n'est pas vérifiée, il faut diluer l'étalon  $C_1$  pour recalculer la limite de détection avec l'étalon  $C_0$ .

Si on calcule la valeur de l'écart-type  $s(\Delta \log I)$  à chaque niveau de concentration - étalon, on montre que la variable  $s(\Delta \log I)$  est une fonction polynomiale (voir appendice VI) du second degré en  $C$  :

$$s(\Delta \log I) = a_1 + a_2 \cdot C + a_3 \cdot C^2$$

On détermine ainsi la valeur particulière  $s(\Delta \log I)$  correspondant à la plus faible concentration  $C_1$  avec une plus grande certitude.

### 2.2.3 Calcul des limites de précision

#### 2.2.3.1 Limites de confiance du résultat analytique

L'utilisation d'une droite d'étalonnage consiste à calculer la concentration cherchée à partir de la mesure du rapport  $(I_Q/I_R)$  effectuée sur l'échantillon. Si on relève  $W$  mesures du rapport  $(I_Q/I_R)$ , on a la moyenne

$$Y_Q = \frac{1}{W} \sum \log(I_Q/I_R)$$

qui donne la concentration cherchée  $C_Q$  :

$$C_Q = \text{antilog } x_Q = \text{antilog } \left( \frac{Y_Q - a}{b} \right)$$

La variance associée à la valeur  $x_Q$  est calculée suivant la relation exposée dans l'appendice V. L'écart-type associé vaut :

$$s(x_Q) = \sqrt{s^2(x_Q)}$$

Et, puisque

$$x_Q = \log C_Q$$

on a :

$$s(x_Q) = d x_Q = 0,43 \frac{dC_Q}{C_Q}$$

Le coefficient de variation CV % sur la concentration  $C_Q$  vaut donc :

$$CV(C_Q) \% = 2,3 \cdot s(C_Q) \cdot 100$$

Et l'écart-type exprimé en unité de concentration est :

$$s(C_Q) = \frac{CV(C_Q) \%}{C_Q \cdot 100}$$

Ceci permet de ne pas donner une valeur unique comme résultat d'analyse mais bien un intervalle de concentrations :

$$C_Q \pm t \cdot s(C_Q)$$

Si le facteur  $t$  correspond à une probabilité de 95 %, le résultat d'analyse signifie qu'il y a plus de 95 chances sur 100 pour que la valeur vraie de la concentration cherchée soit comprise dans les limites citées.

#### 2.2.3.3 Limites de précision

Le problème est de connaître comment varie le coefficient de variation en fonction de la concentration.

Si on prend une série de valeurs

$$Y_j = \log(I_Q/I_R)$$

telles que

$$Y_j = a + b \cdot x_j$$

où  $x_j = \log C_j$  ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ), on peut considérer chaque valeur  $Y_j$  comme étant la moyenne de  $W$  mesures effectuées sur un échantillon fictif. On calcule, comme au paragraphe précédent, le coefficient de variation correspondant à chaque concentration  $C_j$  mais aussi à la concentration limite  $\underline{C}$ . On voit ainsi comment varie le coefficient de variation le long de la droite d'étalonnage. Il est donc possible de définir, avec une probabilité de 95 % et pour  $W$  mesures par échantillon, les limites de précision :

1. quantitative, c'est-à-dire le domaine des concentrations où le résultat analytique est soumis à un coefficient de variation inférieur à 50 %
2. semiquantitative, c'est-à-dire le domaine des concentrations où le résultat analytique est soumis à un coefficient de variation inférieur à 100 % mais supérieur à 50 %.

#### 2.2.4 Concentration de précision maximale

Le coefficient de variation varie avec la concentration et est calculé au paragraphe 2.2.3.1. Ceci permet de juger le niveau de concentration où la précision est maximale (valeur minimale du coefficient de variation).

#### 2.2.5 Calcul de la limite de garantie de pureté

Rappelons que la limite de détection ne signifie rien d'autre que la plus petite concentration estimable avec une probabilité donnée. Mais, si la mesure d'un signal analytique donne une concentration  $C_A$  inférieure à la limite de détection la réponse analytique consiste à dire que la valeur vraie de la concentration cherchée est inférieure à la limite de garantie de pureté  $C_G$  (§ 1.2.4) donnée par [5] :

$$C_G = C_A + t.s(\underline{C})$$

où  $s(\underline{C})$  est l'écart-type associé à la limite de détection et calculé à partir du coefficient de variation estimé au paragraphe 2.2.3.3. Si le facteur  $t$  correspond à la probabilité unidirectionnelle de 99,9 %, il y a moins d'une chance sur mille de se tromper. Quand la valeur  $C_A$  trouvée varie entre la valeur zéro et la valeur  $\underline{C}$  de la limite de détection, la limite de garantie de pureté varie entre la limite inférieure

$$C_{GI} = t.s(\underline{C})$$

et la limite supérieure

$$C_{GS} = \underline{C} + t.s(C)$$

#### 2.2.6 Concentration maximale estimable

La valeur  $C_{\max}$  de la concentration maximale estimable est définie par la valeur de l'étalon le plus concentré vérifiant le test de linéarité de la fonction d'étalonnage. Si la mesure d'un signal analytique donne une concentration  $C_A$  supérieure à la valeur  $C_{\max}$ , on peut certifier, avec une probabilité de 99,9 %, que la valeur vraie de la concentration cherchée est supérieure à la valeur  $C_{\max}$  quand la relation suivante est vérifiée :

$$C_A \geq C_{\max} + t.s(C_{\max})$$

où  $t$  est le facteur de Student au niveau de probabilité unidirectionnelle de 99,9 % et  $s(C_{\max})$  l'écart-type associé à la valeur  $C_{\max}$ .

Dans le cas où la valeur mesurée  $C_A$  est comprise dans l'intervalle :

$$C_{\max} < C_A < C_{\max} + t.s(C_{\max})$$

on peut seulement spécifier que la valeur vraie de la concentration cherchée n'est pas estimable mais supérieure à la concentration minimale garantie  $\bar{C}_{\max}$  définie par :

$$\bar{C}_{\max} = C_A - t.s(C_{\max})$$

avec une probabilité de 99,9 %

## 2.3. Calcul de l'étalonnage AVEC blanc

### 2.3.1 Calcul de la droite d'étalonnage

Dans le cas où la valeur  $C_B$  du blanc n'est pas négligeable dans le sens expliqué au paragraphe 2.1, chaque concentration-étalon effective  $C'_j$  est composée de la concentration du blanc et de la concentration-étalon réelle qui s'appellera concentration - échantillon :

$$C'_j = C_j + C_B$$

Le calcul de la droite d'étalonnage suit alors exactement le même processus qu'au paragraphe 2.2.1 avec la variable  $x = \log C'_j$ .

### 2.3.2 Calcul de la limite de détection

La limite de détection effective est la plus petite concentration - effective  $\underline{C'}$  en-dessous de laquelle existe la probabilité non négligeable (supérieure à 0,1 %) de confondre la concentration-blanc avec la concentration-échantillon (ou inversement). Si la concentration-effective est suffisamment proche de la valeur du blanc (inférieure à  $3.C_B$ ), le plus petit signal significatif  $\underline{y}$  est défini par [9] :

$$\underline{y} = y_B + t. \sqrt{2} \frac{s_{y1}}{\sqrt{W}}$$

Dans cette relation :

$y_B = \log (I_Q/I_R)$  correspondant à la valeur  $C_B$ ; c'est le logarithme de l'ordonnée à l'origine de la droite en coordonnées linéaires utilisée pour calculer la valeur  $C_B$

$t$  = facteur de Student au niveau de probabilité unidirectionnelle de 99,9 %

$s_y$  = écart-type de  $\log (I_Q/I_R)$  correspondant à l'étalon de concentration-effective la plus faible  $C'_1 = C_1 + C_B$ .

La limite de détection effective  $\underline{C'}$ , c'est-à-dire la limite

inférieure de la droite d'étalonnage

$$\log (I_Q/I_R) = a + b.\log C'$$

vaut :

$$\underline{C'} = \text{antilog} \left( \frac{y-a}{b} \right)$$

La limite de détection réelle, c'est-à-dire la plus petite concentration-échantillon C estimable est :

$$\underline{C} = \underline{C'} - C_B$$

En-dessous de cette valeur, il y a le risque de confondre la concentration - blanc avec la concentration-échantillon (ou inversement).

### 2.3.3 Calcul des limites de précision

#### 2.3.3.1 Limites de confiance du résultat analytique .....

Si l'échantillon à analyser est traité dans les mêmes conditions expérimentales la valeur  $C_B$  du blanc est aussi introduite de telle sorte que la droite d'étalonnage exprimée en concentrations - effectives est bien utilisable. Le calcul de la concentration - effective  $C'$  avec son écart - type  $s(C')$  suit exactement le même processus qu'au paragraphe 2.2.3.1., mais la concentration - échantillon  $C$  vaut :

$$C = C' - C_B$$

et l'écart-type réel  $s(C)$  vaut :

$$s(C) = \sqrt{s^2(C') + s^2(C_B)}$$



Comme au paragraphe 2.2.3.1 , la concentration (échantillon) vraie est donc comprise dans l'intervalle

$$C \pm t.s(C)$$

où  $t$  est le facteur de Student au niveau de probabilité bidirectionnelle de 95 %.

#### 2.3.3.2 Limites de précision

La connaissance de l'écart-type  $s(C)$  permet de voir, comme au paragraphe 2.2.3.2, comment varie le coefficient de variation réel en fonction de la concentration-échantillon.

On définit encore les limites de précision quantitative (coefficient de variation inférieur à 50 %) et semiquantitative (coefficient de variation compris entre 50 et 100 %). Rappelons que ces limites sont calculées au niveau de probabilité de 95 % et pour  $W$  mesures par échantillon.

#### 2.3.4 Concentration de précision maximale

C'est la concentration où la valeur du coefficient de variation est minimale.

#### 2.3.5 Calcul de la limite de garantie de pureté

La limite de détection est la plus petite concentration-échantillon estimable parce qu'en-dessous de cette valeur existe le risque de confondre la valeur du blanc avec la valeur-échantillon (ou inversement).

Comme au paragraphe 2.2.4, si la mesure donne une concentration-échantillon  $C_A$  inférieure à la limite de détection, la réponse analytique consiste à dire que la concentration-échantillon vraie est inférieure à la limite de garantie de pureté  $C_G$  donnée par :

$$C_G = C_A + t.s(\underline{C})$$

où  $s(C)$  est l'écart-type associé à la limite de détection et calculé au paragraphe 2.3.3.

Les limites inférieure  $C_{GI}$  et supérieure  $C_{GS}$  de garantie de pureté sont aussi définies quand la valeur  $C_A$  est, soit nulle, soit égale à la limite de détection  $\underline{C}$ .

#### 2.3.6 Concentration maximale estimable

La concentration-effective maximale estimable est définie par la valeur  $C'_j$  de la concentration-effective de l'étalon le plus concentré vérifiant le test de linéarité de la fonction d'étalonnage. La valeur  $C_{max}$  de la concentration-échantillon maximale estimable vaut :

$$C_{max} = C'_j - C_B$$

Comme au paragraphe 2.2.6, si la mesure d'un signal analytique donne une concentration-échantillon  $C_A$  supérieure à la valeur  $C_{max}$ , on peut certifier, avec une probabilité de 99,9 %, que la valeur vraie de la concentration cherchée est supérieure à la valeur  $C_{max}$  quand la relation suivante est vérifiée :

$$C_A \geq C_{max} + t.s(C_{max})$$

où  $s(C_{max})$  est l'écart-type associé à la valeur  $C_{max}$ .

Dans le cas où la valeur trouvée  $C_A$  est comprise dans l'intervalle :

$$C_{max} < C_A < C_{max} + t.s(C_{max})$$

on peut seulement certifier que la valeur vraie n'est pas estimable mais supérieure à la concentration minimale garantie  $\bar{C}_{max}$  donné par :

$$\bar{C}_{max} = C_A - t.s(C_{max})$$

avec une probabilité de 99,9 %.

## 2.4. Programmation sur ordinateur

### 2.4.1 Modifications du microphotomètre

Chaque mesure des transmissions relevée sur une plaque d'étalonnage est inscrite automatiquement sur bande perforée. Pour ce faire, il suffit d'installer un potentiomètre de 500 ohms avec une résolution de 0,05 % entre le servomoteur et le galvanomètre. On applique un voltage stabilisé de 1000 mV sur le potentiomètre et la lecture, c'est-à-dire le voltage du curseur est enregistrée sur un voltmètre digital avec sortie BCD. Le signal est finalement écrit en code A.S.C.II sur bande perforée par le teletype A.S.R.33.

### 2.4.2 Suite des opérations sur ordinateur

1. traduction des transmissions en intensités [12]
2. calcul de  $\log (I_Q/I_R)$
3. calcul de l'écart-type de  $\log (I_Q/I_R)$  pour chaque concentration-étalon avec rejet éventuel des valeurs aberrantes et avec le test d'homogénéité des variances.
4. calcul des facteurs de pondération
5. calcul de la différence  $\Delta \log I = \log I_{Q+F} - \log I_F$  pour chaque concentration-étalon
6. calcul de l'écart-type de la différence  $\Delta \log I$  pour chaque concentration-étalon
7. calcul en coordonnées linéaires de l'équation  $I_Q/I_R = A + B.C$  avec les concentrations-étalons  $C_1, C_2$  et  $C_3$ , de l'équation  $I_Q/I_R = A' + B'.C$  avec les concentrations-étalons  $C_2, C_3$  et  $C_4$
8. comparaison des valeurs  $A$  et  $A'$  pour la dilution éventuelle de l'étalon  $C_1$
9. calcul et signification du blanc  $C_B = A/B$
10. si la valeur  $C_B$  ne peut être considérée comme nulle : correction des concentrations - étalons  $C' = C + C_B$
11. calcul de la droite d'étalonnage  $\log (I_Q/I_R) = a + b.\log C$

12. test de la linéarité théorique
13. calcul de la limite de détection
14. calcul de la limite de garantie de pureté
15. calcul de la précision du résultat analytique
16. tracé de la droite d'étalonnage sur un graphique  
avec indication des points expérimentaux

#### 2.4.3 Schéma de la programmation

Le programme est écrit en langage Fortran IV pour l'ordinateur IBM 1130. Le schéma de principe est décrit dans les quatre figures suivantes

Fig. 1 Schéma de la programmation "étalonnage I"

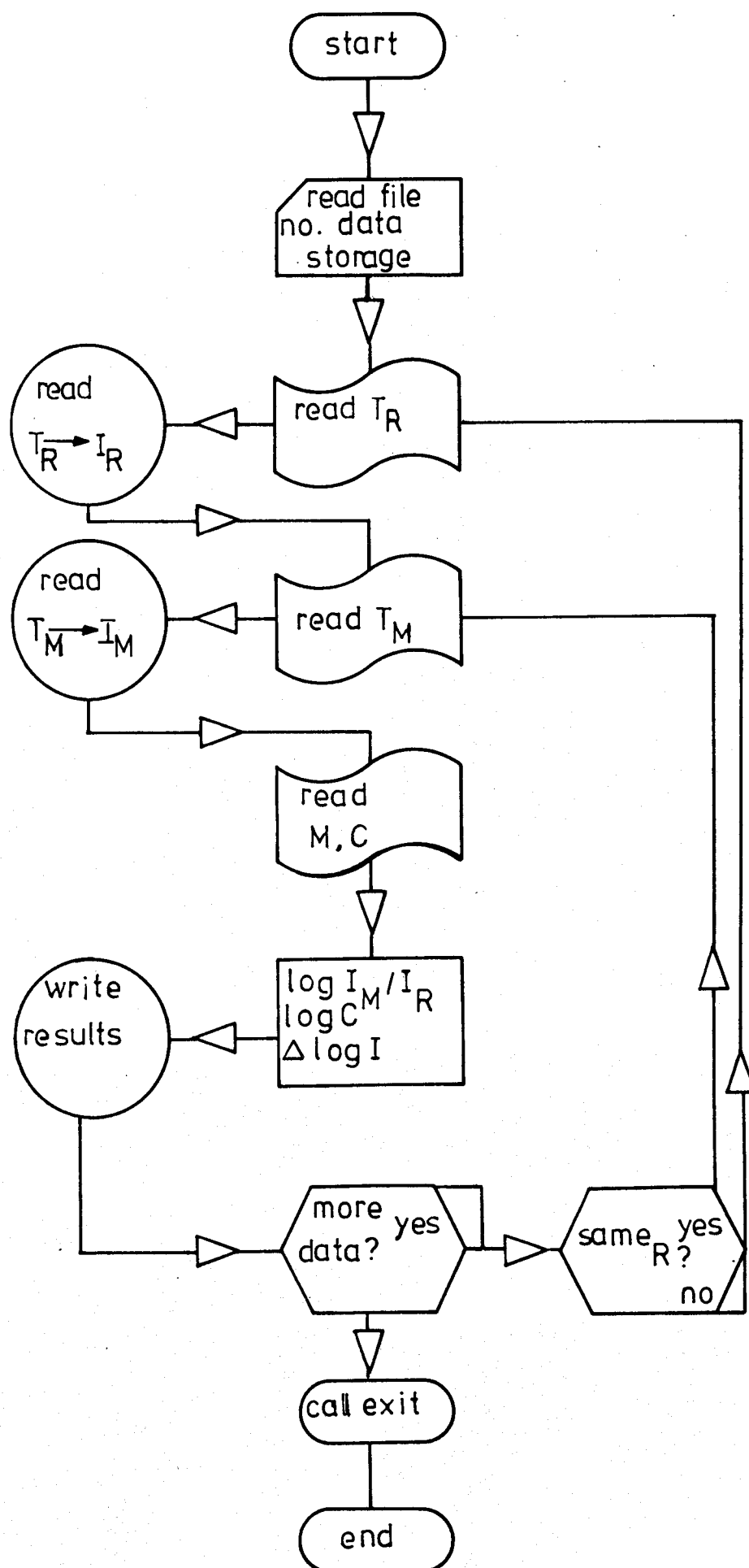


Fig. 2 Schéma de la programmation "étalonnage II1"

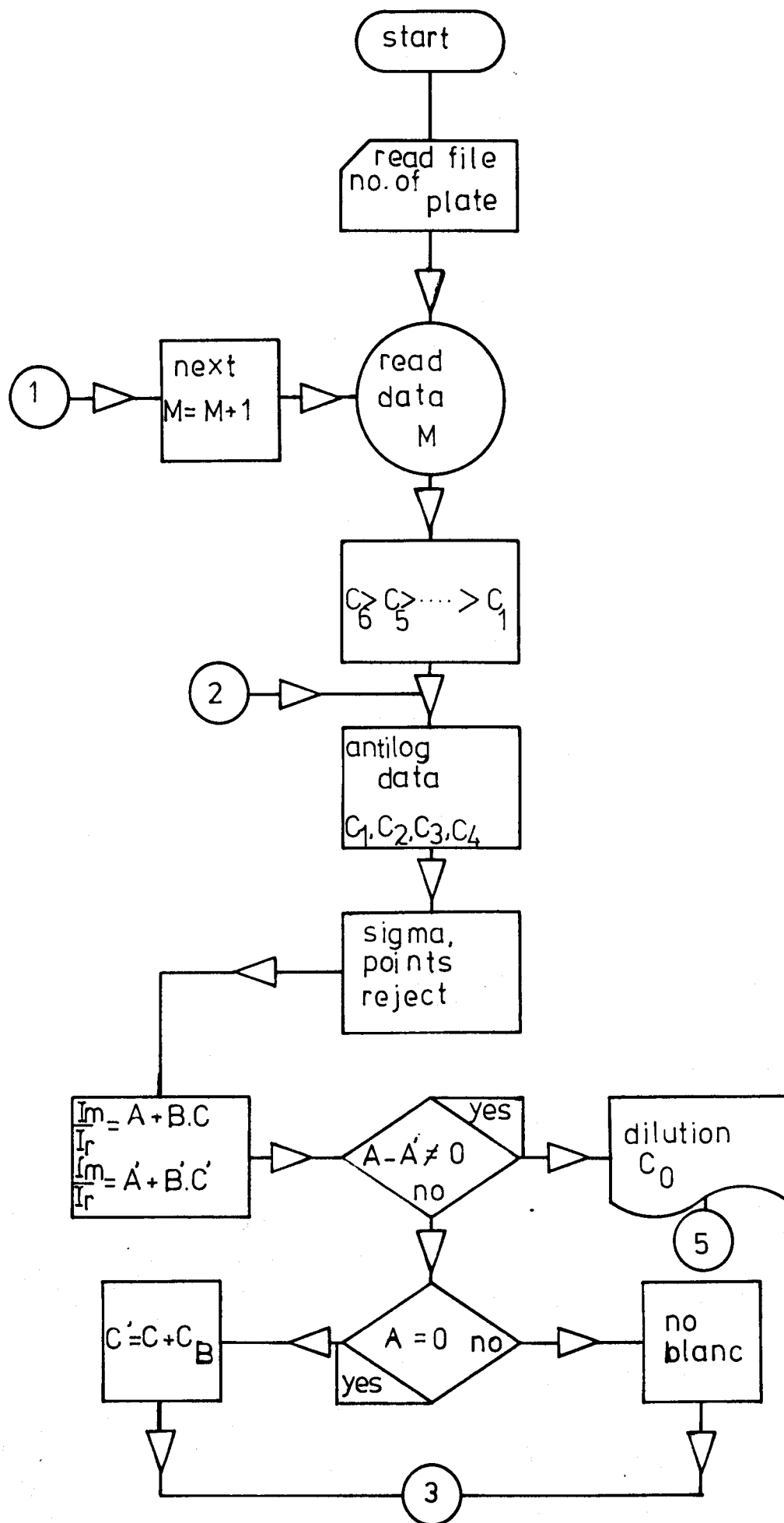


Fig. 3 Schéma de la programmation "étalonnage II2"

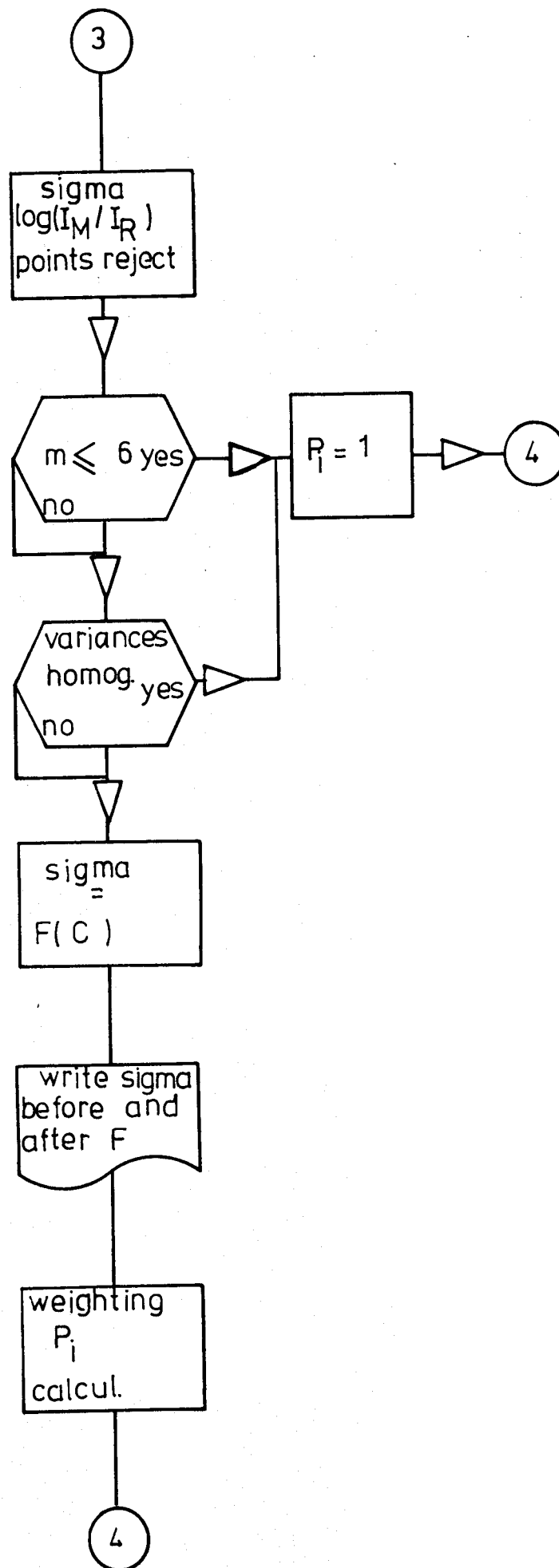
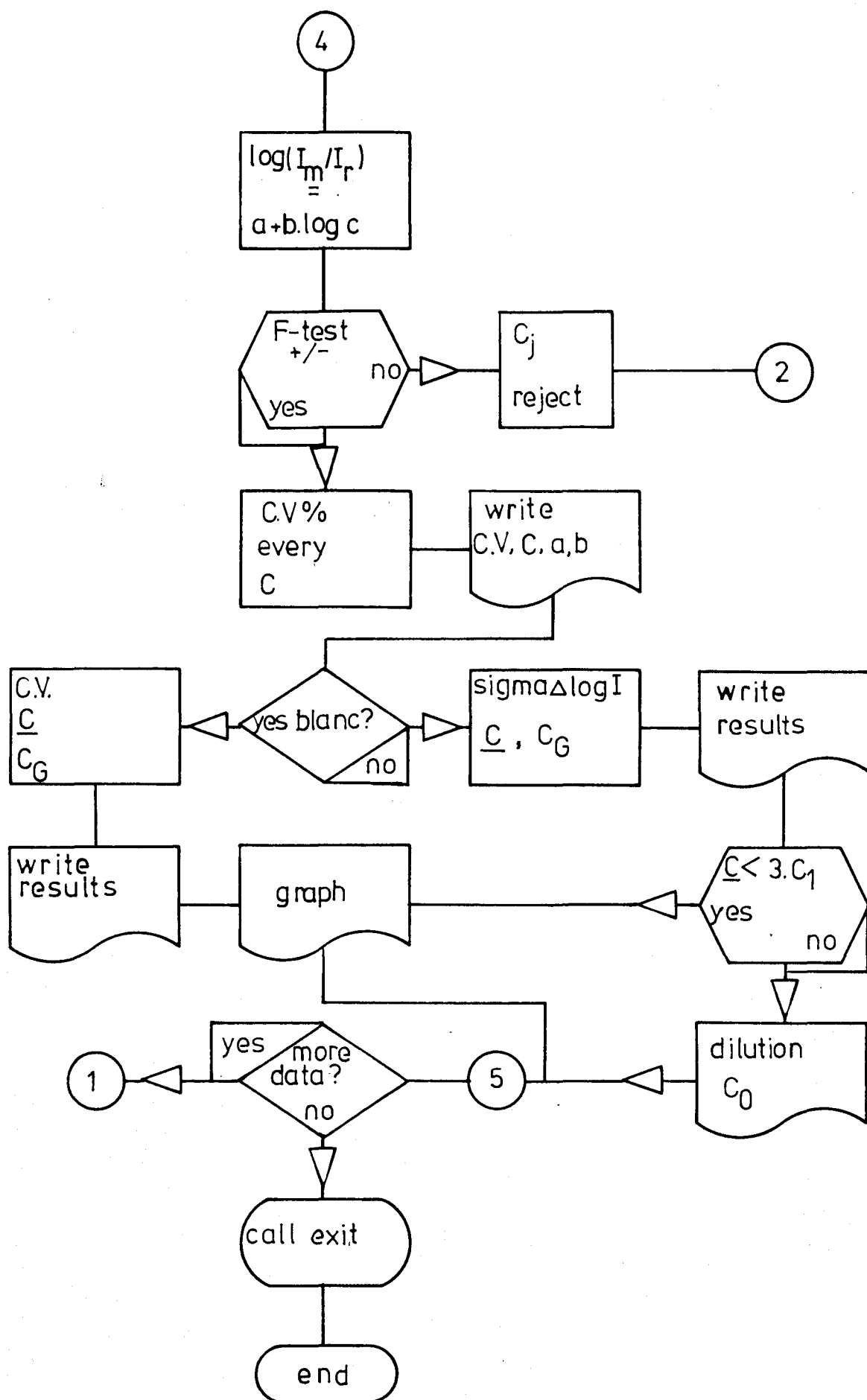


Fig. 4 Schéma de la programmation "étalonnage II3"





## 2.5. Exemple d'application

Les tableaux ci-dessous chiffrent les grandeurs analytiques définies précédemment dans le cas d'une méthode spectrographique permettant d'estimer la pureté métallique de l'américium.

Les caractéristiques d'étalonnage sont calculées avec douze spectres par étalon ( $N = 12$ ). Une série de six étalons représente un ensemble de soixante-douze points ( $M=72$ ). Les résultats analytiques sont calculés à l'aide de quatre spectres ( $W = 4$ ) enregistrés par échantillon.

Les trois éléments Ni, Cr, B sont choisis arbitrairement comme exemples.

Tableau I. Concentration  $C_B$  du blanc

Eléments	$C_B$ (ppm)
Ni	0
Cr	50
B	0

Tableau II. Droite d'étalonnage

Eléments	a	b
Ni	0,31	1,04
Cr	0,73	1,07
B	0,96	1,01

Tableau III. Limites de détection

Eléments	$\underline{C}$ (ppm)
Ni	320
Cr	120
B	16

Tableau IV. Concentrations maximales estimables

Eléments	C <sub>max</sub> (ppm)
Ni	4000
Cr	4000
B	1000

Tableau V. Précisions des résultats analytiques

Eléments	Concentration trouvée (ppm)	CV (%) P=95%	Intervalle ppm
Ni	2000	16	1680-2320
	320	99	3- 640
Cr	800	16	670- 930
	120	99	1- 240
B	200	25	150- 250
	16	40	10- 22

Tableau VI. Limites de précision

Eléments	Quantitatif entre (ppm)	Semiquantitatif entre (ppm)
Ni	800-4000	320-800
Cr	240-4000	120-240
B	16-1000	

Tableau VII. Concentrations de précision maximale

Eléments	C(ppm)	CV (%)P=95 %
Ni	2000	16
Cr	2000	11
B	200	24

Tableau VIII.      Limites de garantie de pureté

Eléments	Limites inférieures (ppm)	Limites supérieures (ppm)
Ni	480	800
Cr	180	300
B	10	25

### 3. CALCUL DES RESULTATS D'ANALYSE

#### 3.1 Principe de la méthode

##### 3.1.1 Calcul de la concentration MESUREE

La mesure des intensités  $I_Q$  et  $I_R$  sur  $W$  spectres d'un même échantillon permet de calculer la valeur moyenne  $C_Q$  de la concentration suivant la relation :

$$C_Q = \text{antilog} \left[ \frac{\overline{\log(I_Q/I_R)} - a}{b} \right]$$

dans laquelle  $\overline{\log(I_Q/I_R)}$  représente la moyenne des  $W$  mesures  $\log(I_Q/I_R)$

##### 3.1.2 Estimation de la concentration VRAIE

###### 3.1.2.1 Premier cas: $C_Q > C_{\max}$ . .....

Dans le cas où la valeur  $C_Q$  de la concentration MESUREE est plus grande que la valeur  $C_{\max}$  de la limite supérieure de la droite d'étalonnage le résultat analytique consiste à dire que la valeur VRAIE de la concentration cherchée est supérieure à la concentration minimale garantie  $\bar{C}_{\max}$  ( § 2.2.6 et 2.3.6 ).

Si celle-ci est calculée au niveau de probabilité de 99,9 %, il y a , au maximum seulement une chance sur mille pour que la valeur vraie soit inférieure ou égale à la valeur citée  $\bar{C}_{\max}$  . Remarquons que, dans ce cas, il est souvent possible de diluer l'échantillon pour donner un résultat significatif.

### 3.1.2.2 Deuxième cas : $C_Q < \underline{C}$ .....Q.....

Dans le cas où la valeur  $C_Q$  de la concentration MESUREE est inférieure à la limite de détection  $\underline{C}$ , la réponse analytique consiste à dire que la valeur VRAIE de la concentration cherchée est inférieure à la valeur  $C_G$  de la limite de garantie de pureté (§ 2.2.5 et 2.3.5). Si le calcul de la valeur  $C_G$  est réalisé au niveau de probabilité de 99,9 %, il y a, au maximum, seulement une chance sur mille pour que la valeur VRAIE de la concentration cherchée soit supérieure ou égale à la valeur citée  $C_G$ .

### 3.1.2.3. Troisième cas : $\underline{C} \leq C_Q \leq C_{\max}$ .....

Dans le cas où la valeur  $C_Q$  de la concentration MESUREE se situe dans la fonction d'étalonnage, on ESTIME la valeur VRAIE de la concentration cherchée en disant qu'elle est comprise entre les valeurs  $C_i$  et  $C_s$  données par :

$$\begin{aligned} C_i &= C_Q - E \\ C_s &= C_Q + E \end{aligned}$$

où E représente la précision associée à la valeur  $C_Q$  et exprimée en unité de concentration.

Si cette précision est calculée au niveau de probabilité de 95 %, il y a, moins de cinq chances sur cent pour que la valeur VRAIE soit extérieure à l'intervalle cité  $C_i - C_s$ .

## 3.2 Programmation sur ordinateur

### 3.2.1 Suite générale des opérations de l'ordinateur

1. lecture de la méthode d'analyse et des quantités prélevées d'échantillon
2. calcul du nombre k d'échantillons et du nombre l de spectres
3. traduction des transmissions photographiques en intensités et calcul des intensités radiantes  $I_Q$  et  $I_R$  [12]

4. calcul de l'intensité moyenne et de l'écart-type de la raie de référence
5. lecture des caractéristiques d'étalonnage de l'élément Q.
6. calcul de la concentration  $C_Q$
7. tests :
$$\begin{array}{l} \underline{C} \leq C_Q \leq C_{\max} \\ C_Q < \underline{C} \\ C_Q > C_{\max} \end{array}$$
8. calcul de l'erreur associée et de l'intervalle de confiance
9. arrondissement statistique des résultat [ 15 ]
10. impression du certificat d'analyse en deux exemplaires

### 3.2.2 Schéma de la programmation

Le principe des calculs par l'ordinateur est indiqué dans les deux figures ci-dessous

Fig. 5 Schéma de la programmation "certificat d'analyse I"

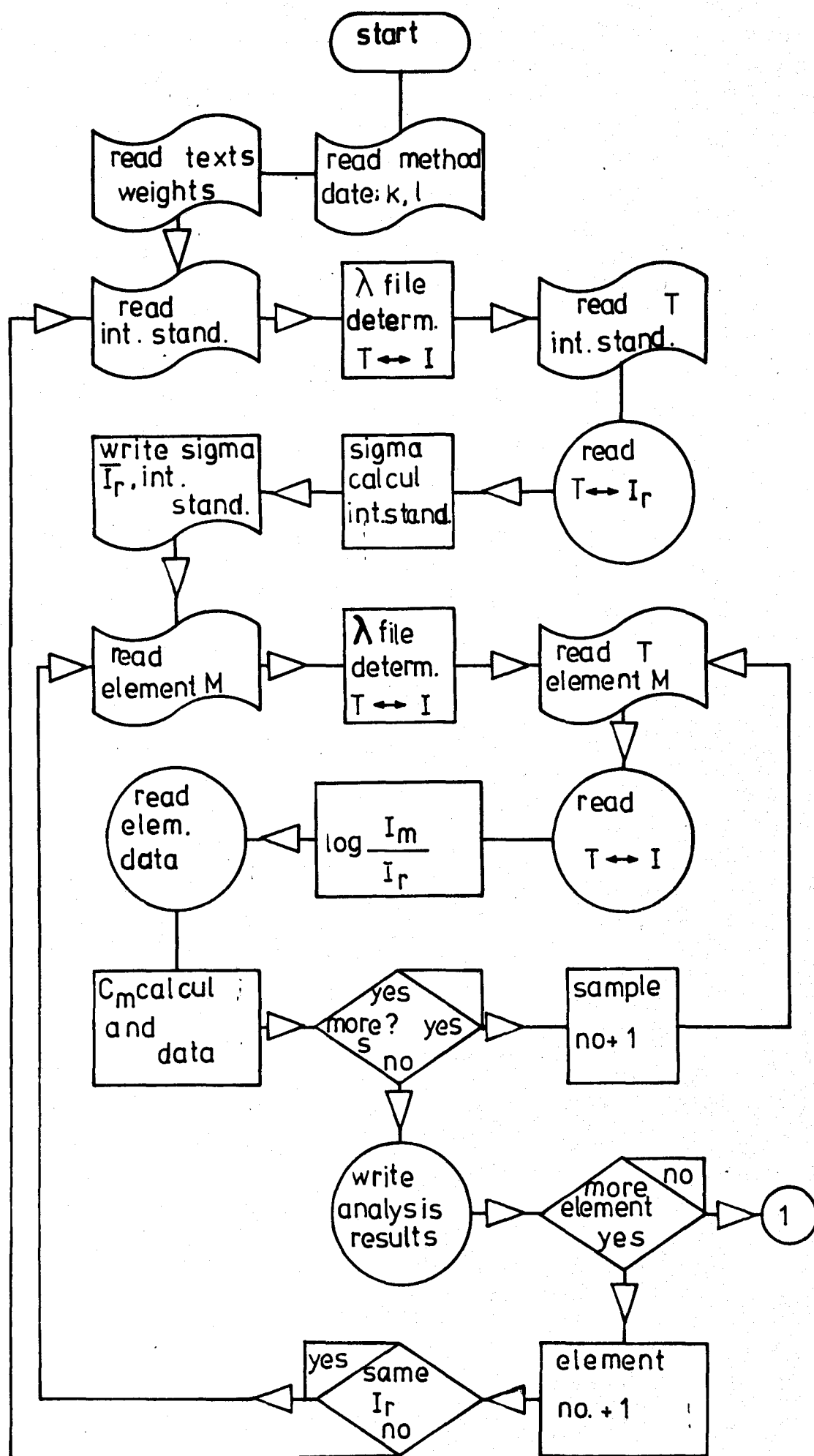
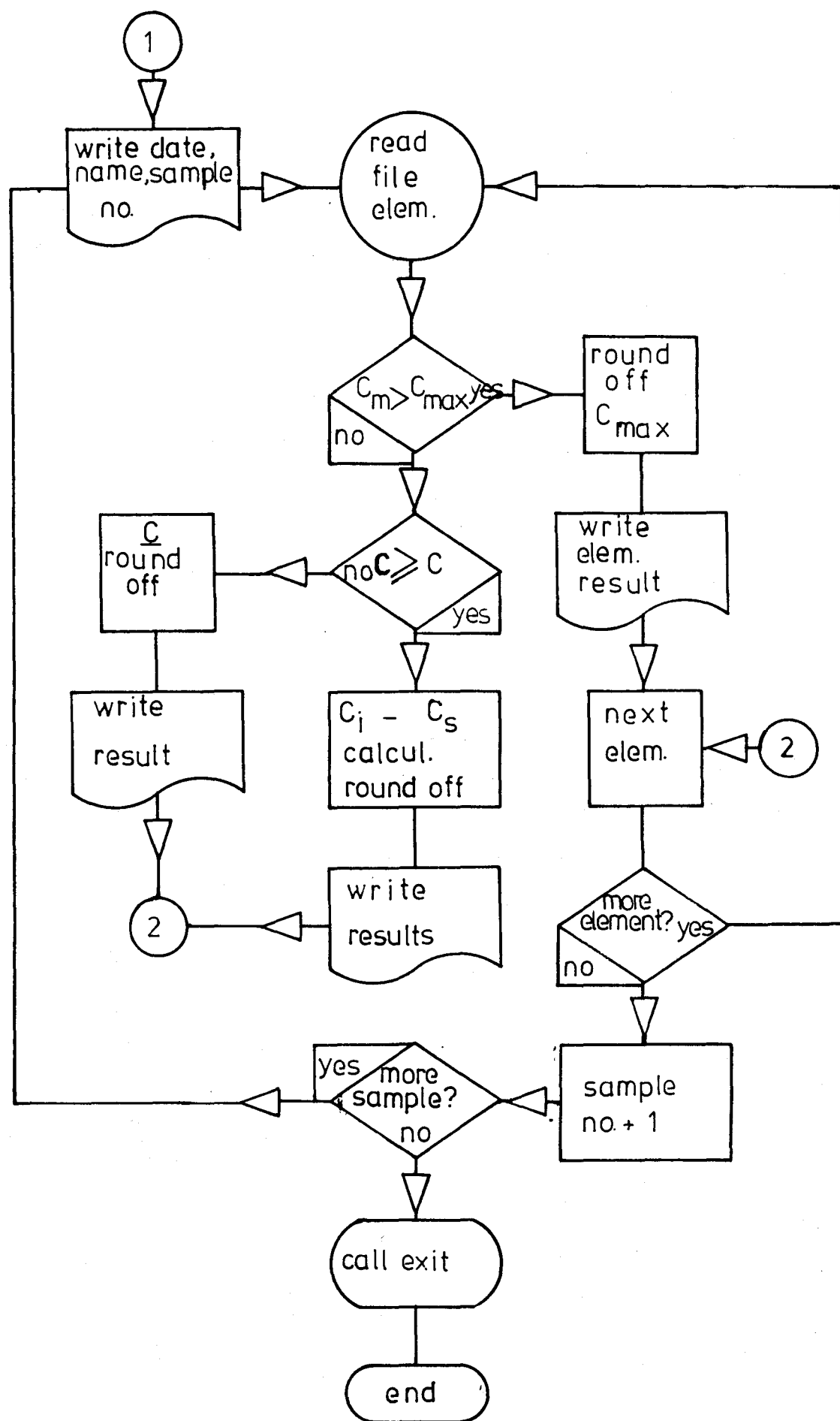


Fig. 6 Schéma de la programmation "certificat d'analyse II"





### 3.3. Exemple de certificat d'analyse

Le tableau ci-dessous représente le certificat fourni par l'ordinateur concernant un échantillon d'américium. Il spécifie seulement les résultats obtenus pour les trois éléments (Ni,Cr,B) cités précédemment en exemple.

Tableau IX Certificat d'analyse

EURATOM TU		April 3 , 1971	
EMISSION SPECTROSCOPIC ANALYSIS			
NAME		SAMPLE No	
ANAL.DEMAND NO		ANAL.RESULTS No	
	CONC.PPM	MIN.LIM.PPM	MAX.LIM.PPM
Ni G.T. 4000	800	670	930
Cr			
B L.T.20			

#### Légende

NAME = nom du demandeur

SAMPLE NO = numéro de l'échantillon

ANAL.DEMAND NO = numéro de la demande d'analyse

ANAL.RESULTS NO = numéro du résultat d'analyse

CONC.PPM = valeur mesurée (ppm) de la concentration cherchée

MAX.LIM = valeur maximale de la concentration vraie au niveau  
de probabilité de 95 %

MIN.LIM.= valeur minimale de la concentration vraie au niveau  
de probabilité de 95 %

G.T. = supérieur à, au niveau de probabilité de 99,9 %

L.T. = inférieur à, au niveau de probabilité de 99,9 %

#### Signification des résultats

Ni : la valeur vraie de la concentration cherchée n'est pas estimable  
mais supérieure à 4000 ppm.

Cr : la valeur mesurée de la concentration cherchée est 800 ppm.  
La valeur vraie est comprise entre 670 et 930 ppm.

B : la valeur vraie de la concentration cherchée n'est pas  
estimable mais inférieure à 20 ppm.

#### 4. CONCLUSIONS

La pureté métallique d'un matériau est définie par l'intervalle dans lequel se trouve, avec une probabilité donnée, la concentration vraie des impuretés détectées et par la concentration vraie maximale possible des impuretés non détectées.

A partir de cette notion, l'étalonnage en spectrographie d'émission analytique se définit par sept grandeurs caractéristiques :

##### 1. l'équation de la droite d'étalonnage

la droite d'étalonnage est définie par l'équation

$$\log (I_Q/I_R) = a + b. \log C_Q$$

dans les limites où les coefficients a et b sont constants.

##### 2. la précision du résultat analytique

le résultat analytique n'est pas défini par la valeur trouvée de la concentration mais par l'intervalle dans lequel se trouve, avec une probabilité donnée (P=95 %), la concentration vraie cherchée.

##### 3. les limites de précision

les limites de précision sont définies par les valeurs de la concentration entre lesquelles la concentration trouvée est soumise à un coefficient de variation inférieur à une valeur donnée. En particulier dans l'analyse des traces, on admet que les résultats sont quantitatifs si le coefficient de variation reste inférieur à  $\pm 50 \%$  et semiquantitatifs s'il est compris entre  $\pm 50 \%$  et  $\pm 100 \%$ .

##### 4. la précision maximale.

le coefficient de variation est une fonction de la concentration. On caractérise la précision de la méthode considérée pour un élément donné en spécifiant la valeur minimale du coefficient de variation et la valeur correspondante de la concentration.

##### 5. la limite de détection.

la limite de détection représente la plus petite concentration significativement estimable. C'est la limite inférieure de la droite d'étalonnage: répondre que la concentration vraie cherchée est comprise dans un intervalle donné n'a de sens que jusqu'à la valeur minimale de la concentration égale à la limite de détection.

6. la limite de garantie de pureté

si la valeur trouvée de la concentration est inférieure à la limite de détection, la concentration vraie n'est certainement pas nulle mais inférieure, avec une probabilité donnée ( $P = 99,9 \%$ ), à la limite de garantie de pureté.

7. la concentration maximale estimable

la concentration maximale estimable est la valeur de la limite supérieure de la droite d'étalonnage : au-dessus de cette valeur, la fonction n'est plus statistiquement linéaire.

L'exemple cité dans le texte (§ 2.5) illustre ces définitions.

La programmation nécessaire des calculs sur ordinateur permet d'atteindre deux buts dont l'intérêt est évident :

1. l'augmentation de la certitude des grandeurs trouvées

on calcule ce qui est statistiquement le plus probable à partir d'un plus grand nombre de données et on chiffre, en termes de probabilité, la confiance à accorder aux résultats.

2. le gain de temps hautement significatif

non seulement le calcul de l'étalonnage est automatique mais aussi les calculs des analyses de routine : les caractéristiques sont mises en mémoire dans l'ordinateur pour être utilisées ultérieurement sur les échantillons à analyser.

Un certificat d'analyse (§ 3.3 Tableau IX) est finalement établi automatiquement, ce qui réduit le travail administratif.

## APPENDICES

### I. Evaluation d'une grandeur et son erreur.

Considérons  $N$  mesures  $X_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) d'une grandeur  $A$ . Il y a une probabilité  $P$  pour que la valeur vraie  $A$  soit comprise entre les limites  $[13, 14]$  :

$$\bar{X} - \frac{t.s}{\sqrt{N}} \leq A \leq \bar{X} + \frac{t.s}{\sqrt{N}}$$

Dans cette relation :

la moyenne  $\bar{X}$  est définie par :

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X_n$$

l'écart-type  $s$  est la racine carrée positive de la variance  $s^2$  donnée par :

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (X_n - \bar{X})^2$$

le facteur  $t$  de Student dépend du degré de liberté égal à  $N-1$  et de la probabilité  $P$  choisie.

Remarquons qu'il y a une probabilité  $P_2$  (bidirectionnelle) pour qu'une mesure isolée quelconque  $X_n$  soit comprise dans les limites  $[15]$  :

$$\bar{X} - t.s \leq X_n \leq \bar{X} + t.s$$

et une probabilité  $P_1$  (unidirectionnelle) pour qu'une mesure isolée quelconque  $X_n$  soit :

$$\text{ou bien } X_n \leq \bar{X} + t.s$$

$$\text{ou bien } X_n \geq \bar{X} - t.s$$

### II. Comparaison entre deux valeurs

#### IIa) Valeur aberrante

Une mesure  $X_n$  est aberrante avec une probabilité  $P$  ( $P = 99 \%$  dans nos calculs) si, pour cette probabilité, elle se trouve à l'extérieur de l'intervalle  $[13, 14]$  :

$$\bar{X} \pm t.s.$$

## IIb) Différence entre deux valeurs

Pour comparer deux valeurs  $\bar{x}_1$  et  $\bar{x}_2$  en connaissant leur écart-type  $s_1$  et  $s_2$ , on calcule le rapport de signification [13,14] :

$$t_s = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}}$$

La différence est significative avec une probabilité  $P$  ( $P = 95\%$  dans nos calculs) si

$$t_s \geq t$$

où  $t$  est le facteur de Student pour la probabilité  $P$  choisie et pour le degré de liberté commun aux deux écarts-types.

En particulier, pour juger si une valeur  $x_1$  est significativement différente de la valeur zéro, on a ( $x_2 = 0$ ) :

$$t_s = \frac{x_1}{s_1}$$

## III. Droite de régression

Soit une série de  $M$  points de coordonnées  $x_m, y_m$  ( $m = 1, 2, \dots, M$ ) soumis à une fonction linéaire telle que

$$y_m = a + b \cdot x_m$$

Si la variance de la variable  $x$  est négligeable par rapport à la variance de la variable  $y$ , les coefficients de régression  $a$  et  $b$  sont calculés par la méthode des moindres carrés [16] :

$$b = \frac{M \sum P_m x_m y_m - \sum P_m x_m \sum P_m y_m}{M \sum P_m x_m^2 - (\sum P_m x_m)^2}$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

Dans ces relations :

$P_m$  = facteur de pondération associé à chaque mesure  $y_m$

$$\bar{y} = \frac{1}{M} \sum P_m y_m$$

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum P_m x_m$$

La variance  $s_a^2$  associée à la grandeur  $a$  ainsi calculée vaut :

$$s_a^2 = \frac{s_o^2 \sum P_m x_m^2}{M \sum P_m x_m^2 - (\sum P_m x_m)^2}$$

$$\text{avec } s_o^2 = \frac{\sum P_m y_m^2 - \bar{y} \sum P_m y_m - b(\sum P_m x_m y_m - \bar{x} \sum P_m y_m)}{M - 2}$$

Si le test de Bartlett [17] montre que les variances associées à chaque mesure  $y_m$  sont homogènes, le facteur de pondération  $P_m = 1$  est valable dans toutes les relations précédentes.

#### IV. Test de linéarité

La mesure de  $N$  valeurs  $y_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ) correspondant à une valeur  $x_j$  donne une moyenne  $y_j$ . D'autre part, l'équation de la droite de régression donne, en remplaçant  $x$  par  $x_j$ , la valeur calculée  $Y_j$  :

$$Y_j = a + b \cdot x_j$$

Les points expérimentaux suivent la relation théoriquement linéaire si la variance  $s_y^2$  caractérisant la dispersion des valeurs  $y_n$  autour de la valeur calculée  $Y_j$  et la variance  $s_y^2$  caractérisant la dispersion des valeurs  $y_n$  autour de leur moyenne  $y_j$  ne sont pas significativement différentes pour une probabilité  $P$  donnée ( $P = 99\%$  dans nos calculs).

On calcule le rapport de signification :

$$F_s = \frac{s_y^2}{s_y^2}$$

que l'on compare au facteur F de Snedecor [18] ; si

$$F_s \leq F$$

pour la probabilité P choisie, les variances ne sont pas significativement différentes.

#### V. Précision des résultats calculés

La droite de régression permet de calculer la valeur  $x_Q$  correspondant à une valeur  $y_Q$  quelconque :

$$x_Q = \frac{y_Q - a}{b}$$

La variance  $s^2(x_Q)$  associée à la valeur  $x_Q$  ainsi calculée vaut [19,20] :

$$s^2(x_Q) = \frac{s_Q^2}{b^2} \left[ \frac{1}{W} + \frac{1}{M} + \frac{(y_Q - \bar{y})^2}{b^2 \sum (P_m x_m - \bar{x})^2} \right]$$

avec  $s_Q^2 = \frac{s_o^2}{P_Q}$

où  $P_Q$  est le facteur de pondération associée aux mesures dont la moyenne est  $y_Q$ .

Dans ces relations :

$b, M, \bar{y}, P_m, x_m$  et  $\bar{x}$  sont les caractéristiques de la droite de régression,  $W$  est le nombre de mesures qui ont donné la moyenne  $y_Q$  ( si  $y_Q$  est une mesure isolée, on a  $W = 1$  ).

Il y a donc une probabilité P donnée ( $P = 95\%$  dans nos calculs) pour que la valeur vraie  $X_Q$  soit comprise dans l'intervalle :

$$x_Q - t.s(x_Q) \leq X_Q \leq x_Q + t.s(x_Q)$$

où t est le facteur de Student pour  $M-2$  degrés de liberté et pour la probabilité P choisie.

#### VI Polynôme de régression

Soit un ensemble de J points de coordonnées  $x_j, y_j$  ( $j = 1, 2, \dots, J$ ) soumis à une relation polynomiale :

$$y = a_1 x^0 + a_2 x^1 + a_3 x^2 + \dots + a_{q+1} x^q$$

La méthode des moindres carrés permet d'estimer les coefficients  $a_1, a_2, \dots, a_{q+1}$  en résolvant l'équation matricielle suivante [21]

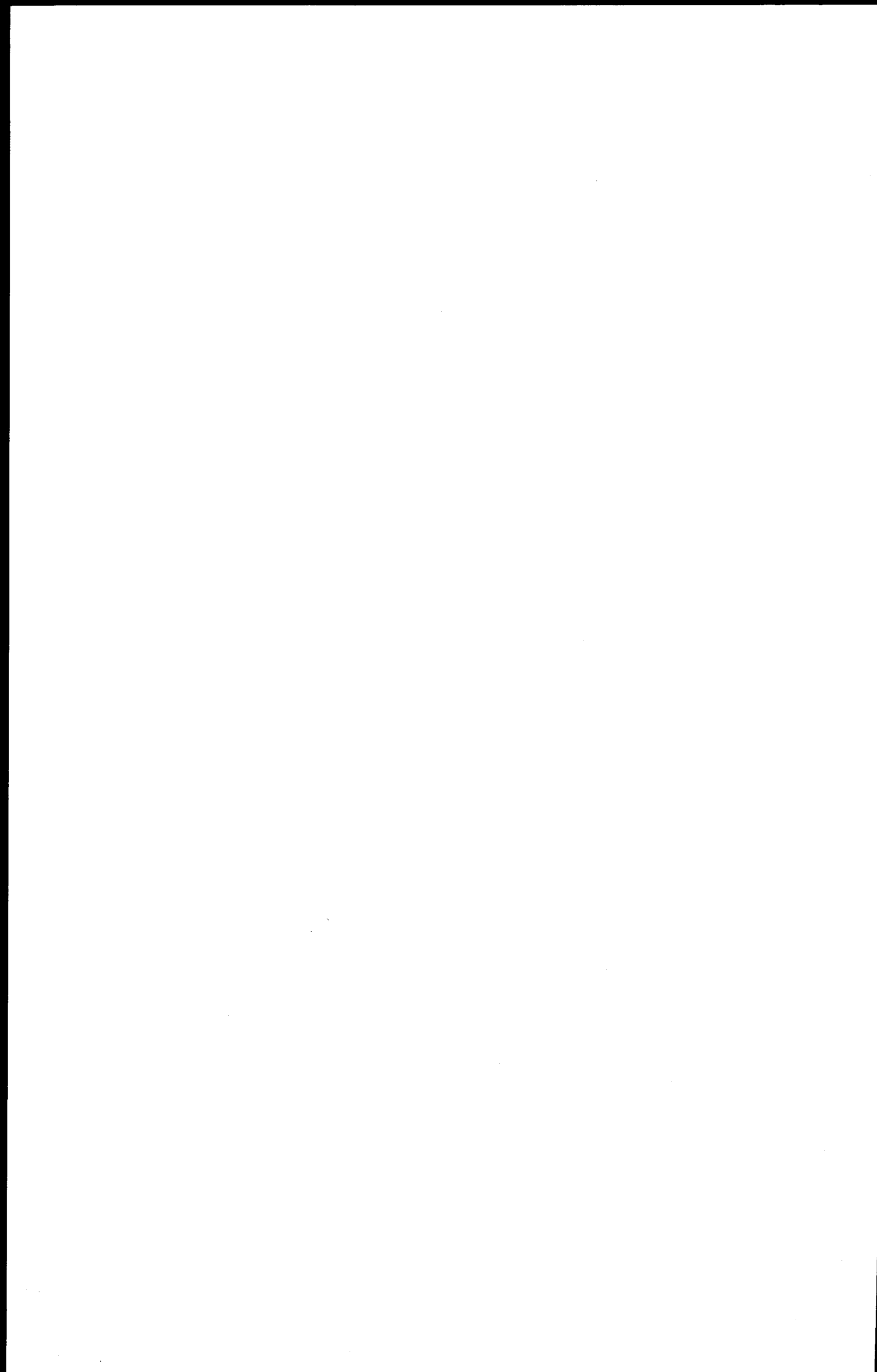
$$\begin{vmatrix} J & x_j & \cdot & x_j^q \\ x_j & x_j^2 & \cdot & x_j^{q+1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_j^q & x_j^{q+1} & \cdot & x_j^{2q} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ a_{q+1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y_j \\ y_j x_j \\ \cdot \\ y_j x_j^q \end{vmatrix}$$

Les valeurs des coefficients  $a_1, a_2, \dots, a_{q+1}$  sont celles qui rendent minimale la somme Q des carrés des distances point-courbe. Si on calcule cette valeur minimale  $Q_{\min}$  pour chaque valeur q, le degré le plus probable correspond à la plus petite valeur de  $Q_{\min}$ .



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

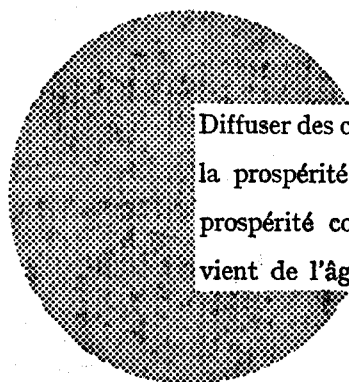
- [1] M. MARGOSHES, Applied Spectroscopy, 21, 92(1967)
- [2] P.W.J.M. BOUMANS, Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger & Watts Ltd., London (1966)
- [3] L. DE GALAN, Anal. Chim. Acta, 34, 2 (1966)
- [4] W.B. BARNETT, V.A. FASSEL and R.N. KNISELEY, Spectrochim. Acta, 238, 643 (1968)
- [5] H. KAISER and A.C. MENZIES, Two Papers on the Limit of Detection of a Complete Analytical Procedure, Adam Hilger, London (1968)
- [6] G.H. MORRISON, Trace Analysis, Interscience Publishers, John Wiley (1965)
- [7] N.H.NACHTRIEB, Principles and Practice of Spectrochemical Analysis, McGraw Hill (1950), p. 140.
- [8] M. MEUNIER, IX Coll. Spectros. Int., GAMS (1961), p.244
- [9] P.W.J.M. BOUMANS and F.J.M.J. MAESSEN, Z.Anal.Chem., 220, 241 (1966)
- [10] G. EHRLICH, Z. Anal. Chem., 232, 1 (1967)
- [11] A.N. ZAIDEL, N.I.KALITEEVSKII, L.V. LIPIS and M.R. CHAIKA, Emission Spectrum Analysis of Atomic Materials, USAEC-tr-5745, Chemistry Book 1, (1960), p. 41
- [12] W.E. HECQ et D.J. PEL, Euratom, Rapport EUR 4716, f (1971)
- [13] C.A. BENNETT and N.L. FRANKLIN, Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry, John Wiley (1961)
- [14] V.V. NALIMOV, The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis, Pergamon Press (1963)
- [15] Receptbladen voor de statistische vermerking van waarnemingen. Nederlands Normalisatie Instituut, NEN 1047 (1967)
- [16] Réf. 13 p. 243
- [17] Réf. 13 p.196
- [18] Réf. 13 p.192
- [19] Réf. 13 p.232
- [20] Réf. 14 p.189
- [21] T.R. McCALLA, Introduction to Numerical Methods and Fortran Programming, John Wiley (1967), p.239



### AVIS AUX LECTEURS

Tous les rapports scientifiques et techniques publiés par la Commission des Communautés européennes sont signalés dans le périodique mensuel «euro-abstracts». Pour souscrire un abonnement (1 an : FB 1 025,—) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

Office de vente des publications officielles  
des Communautés européennes  
Case postale 1003  
Luxembourg 1  
(Grand-Duché de Luxembourg)



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

## BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports publiés par la Commission des Communautés Européennes sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture. Lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport qui figurent sur la première page de couverture.

### OFFICE DES PUBLICATIONS OFFICIELLES DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

Case Postale 1003 - Luxembourg 1  
(Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
Rue de Louvain, 40-42 - B-1000 Bruxelles  
BELGISCH STAATSBAD  
Leuvenseweg 40-42 - B-1000 Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE DES  
PUBLICATIONS OFFICIELLES DES  
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES  
Case Postale 1003 - Luxembourg 1

#### DEUTSCHLAND

VERLAG BUNDESANZEIGER  
Postfach 108 006 - D-5 Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ-  
en UITGEVERIJBEDRIJF  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES  
rue Desaix, 26 - F-75 Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - I-00198 Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P.O. Box 569 - London S.E.1

Commission des  
Communautés Européennes  
D.G. XIII - C.I.D.  
29, rue Aldringen  
Luxembourg